

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-211968

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

Int.Cl.

C04B 35/49
C04B 35/495
H01L 41/187
H01L 41/24

(71)Applicant : 11-015009

FINE CERAMICS GIJUTSU KENKYU KUMIAI
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(72)Inventor : 22.01.1999

TAJIMA KENICHI
NIIHARA KOICHI
KO KAICHIN
SANTO MUTSUO

HIGHLY DURABLE PIEZOELECTRIC COMPOSITE CERAMICS AND THEIR PRODUCTION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide highly durable piezoelectric composite ceramics suitable for piezoelectric actuators and to provide a method for producing the same ceramics.

SOLUTION: The highly durable piezoelectric composite ceramics comprises (A) oxide ceramics having 1-8 μm average particle diameter and having a perovskite crystal structure showing piezoelectricity as a principal phase and (B) 0.1-5.0 vol% of at least one kind of fine grains selected from the group consisting of Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , BaO , Ag and Pt , each having $\leq 0.5 \mu\text{m}$ average particle diameter. The fracturing or breaking time of the composite ceramics is ≥ 100 h. when a high-voltage sinusoidal wave at 2 kV/mm and 1 kHz in the direction of polarization is repeatedly applied. Broken-out section due to fracture or breakage comprises $\geq 5\%$ intracrystalline fracture face.

LEGAL STATUS

Date of request for examination] 22.01.1999

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Date of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
to registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 3108724

Date of registration] 14.09.2000

Number of appeal against examiner's decision of
rejection]Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES *

an Patent Office is not responsible for any
 ages caused by the use of this translation.

is document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

** shows the word which can not be translated.

the drawings, any words are not translated.

AIMS

aim(s)]

aim 1] The oxide ceramics which consist of the perovskite mold crystal structure which shows piezoelectric [of 1-8
 rometers of mean diameters] are made into the main phase. aluminum 2O3 with a mean particle diameter of 0.5
 rometers or less, MgO, ZrO2, AgO, It is the high endurance piezo-electricity compound ceramics which contains at
 t one sort of particles chosen from from among Ag and Pt at a 0.1 - 5.0vol% rate. By mm in 2kV /by repeat
 resion to the direction of polarization of the high-tension sine wave of 1kHz High endurance piezo-electricity
 poud ceramics characterized by time amount until it results in fracture or destruction being 100 hours or more.

aim 2] High endurance piezo-electricity compound ceramics according to claim 1 characterized by 5% or more
 sisting of transgranular fracture sides in the fracture surface by said fracture or destruction.

aim 3] mean particle diameter is 0.5 micrometers or less, and is 0.1 - 5.0vol% -- at least -- aluminum 2O3 -- The lead
 em perovskite structure mold electrostrictive ceramics mixing powder of 1 micrometer or less of mean diameters
 1 which MgO, ZrO2, and the powder containing one or more sorts of AgO, Ag, and Pt were added The manufacture
 roach of the high endurance piezo-electricity compound ceramics according to claim 1 characterized by corning and
 icating, carrying out temperature up to the temperature of 800-1300 degrees C in an oxidizing atmosphere, holding
 0.5 to 4 hours, and making it sinter.

anslation done.]

OTICES *

an Patent Office is not responsible for any
ages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

the drawings, any words are not translated.

TAILED DESCRIPTION

tailed Description of the Invention]

01]

ld of the Invention] This invention relates to the high endurance electrostrictive ceramics excellent in the repeat
gue property suitable for an electrostrictive actuator, and its manufacture approach especially in more detail about
electrostrictive ceramics which has the outstanding piezo-electric property and high endurance.

02]

scription of the Prior Art] As the ingredient used for an electrostrictive actuator from the former, $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$
porcelain constituent used as the principal component uses -- having -- **** -- this -- Nb_2O_5 MnO_2 etc. -- a
allic oxide and $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_3$ etc. -- improvement in a piezo-electric property is
ieved by adding a compound perovskite oxide or permuting. For example, in JP,54-36756,B, it is $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Sn}_{1/3})$
 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$. The piezoelectric-ceramics constituent of a system is indicated. Since an operating environment
kes such electrostrictive ceramics especially generate distortion with the electrical potential difference of a repeat for
actuator application not to mention electric properties, such as a piezo-electric property and a displacement property,
ng searched for, it is called on for the high endurance electrostrictive actuator which is excellent in especially the
eat fatigue property by electrical-potential-difference induction. The technique from the standpoint of making
ticle size of a sintered compact small and improving a mechanical strength as the technique of raising a fatigue-proof
perty to such a demand using impalpable powder as a raw material, and ZrO_2 The method of adding additives, such
iber and a SiC particle, etc. is proposed (for example, Jpn.J.Appl.Phys.Vol.34 (1995), p.p.5276-5278).

03] However, by the technique of only making particle size of a sintered compact small, there was a problem on
ich the fundamental property required of electrostrictive ceramics, such as a dielectric constant and an
ctromechanical coupling coefficient, deteriorates. And by the above-mentioned technique, the improvement of a
eat fatigue property was small above all. Moreover, ZrO_2 By the consolidation approach by compound-izing of fiber,
 SiC particle, etc., although a mechanical strength improves, in order for a degree of sintering to fall, the sintering
roach is limited to a hotpress, or baking of long duration is needed in the conventional baking with an elevated
perature, and degradation of the piezo-electric property by decomposition of PbO etc. poses a problem. Moreover,
electromechanical coupling coefficient deteriorates substantially simultaneously. Furthermore, about compound-
tion of the particle mentioned above, while the very small crack etc. arose and the piezo-electric property fell into the
amics in connection with the repeat deformation by electric-field induction, there was a problem that mechanical
endability -- porcelain breaks depending on the case -- was spoiled. Therefore, coexistence of a dielectric constant,
piezo-electric property of an electromechanical coupling coefficient, and endurance was dramatically difficult until
v.

04]

oblem(s) to be Solved by the Invention] In such a situation, this invention person etc. notes that fatigue breaking
urs with a grain boundary as the starting point in view of these results. As a result of repeating examination
oleheartedly, in order to raise the repeat fatigue property by electric-field induction By recognizing optimum dose
stence of the 2nd phase which consists of a different specific component from the main phase which especially the
ng for which the grain boundary of electrostrictive ceramics is strengthened becomes from the perovskite mold
stal structure which is effective and shows piezoelectric A grain boundary is strengthened easily, and it traces that the
lurance especially over fatigue improves, and came to complete this invention for research in piles further. Namely,
s invention aims at offering the piezo-electric compound ceramics which has the outstanding high endurance, and its
nufacture approach, maintaining a piezo-electric high property.

05]

ans for Solving the Problem] This invention for solving the above-mentioned technical problem consists of the following technical means.

Make into the main phase the oxide ceramics which consist of the perovskite mold crystal structure which shows piezoelectric [of 1-8 micrometers of mean diameters]. aluminum $2O_3$ with a mean particle diameter of 0.5 micrometers or less, MgO , ZrO_2 , AgO , It is the high endurance piezo-electricity compound ceramics which contains at least one sort of particles chosen from among Ag and Pt at a 0.1 - 5.0vol% rate. By mm in 2kV /by repeat compression to the direction of polarization of the high-tension sine wave of 1kHz High endurance piezo-electricity compound ceramics characterized by time amount until it results in fracture or destruction being 100 hours or more. High endurance piezo-electricity compound ceramics of the above (1) characterized by 5% or more consisting of transgranular fracture sides in the fracture surface by said fracture or destruction. mean particle diameter is 0.5 micrometers or less, and is 0.1 - 5.0vol% -- at least -- aluminum $2O_3$ -- The lead perovskite structure mold electrostrictive ceramics mixing powder of 1 micrometer or less of mean diameters in which MgO , ZrO_2 , and the powder containing one or more sorts of AgO , Ag , and Pt were added The manufacture approach of the high endurance piezo-electricity compound ceramics the above (1) characterized by corning and firing, carrying out temperature up to the temperature of 800-1300 degrees C in an oxidizing atmosphere, holding 0.5 to 4 hours, and making it sinter.

[6] Embodiment of the Invention] Next, this invention is further explained to a detail. The electrostrictive ceramics of this invention consists of a perovskite mold oxide crystal with a mean particle diameter of 1-8 micrometers which is the piezo-electric particle represented by crystal [which consists of aluminum $2O_3$ with a mean particle diameter of 0.5 micrometers or less, MgO , ZrO_2 , and at least one sort of particles chosen from among AgO , Ag and Pt] 0.1 - 5.0vol%, and $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PZT). At this time, high endurance is not acquired in the condition that it is important the fracture surface that transgranular fracture is seen 5% or more at the rate of surface ratio, and the rate of surface ratio which shows perfect intergranular fracture or transgranular fracture is smaller than 5%. The fracture surface here points out the thing of the fracture surface of the sample destroyed the instance of the bending test shown in JISR-1601 figure, or the biaxial bending test using a disk.

[7] It is desirable to consist of a perovskite mold crystal which contains Pb , Zr , Ti , Nb , Sb , and Cr as a metallic element as piezoelectric crystal which constitutes the electrostrictive ceramics of this invention. The electrostrictive ceramics in which this contains Pb , Zr , Ti , Nb , Sb , and Cr as a metallic element in this way has a high electromechanical coupling coefficient, and it is because it has the outstanding piezo-electric property. Specifically as these perovskite mold oxide crystals, they are $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, $Pb_{0.9}La_{0.1}O(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3$, $Pb_{0.94}Sr_{0.06}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$, and $Mg_{1/3}Nb_{2/3}Ti_{0.375}Zr_{0.25}O_3$. It is illustrated. Moreover, it is important that the mean particle diameter of the main phase is also 1-8 micrometers. When the mean particle diameter of the main phase is smaller than 1 micrometer, a piezo-electric property is low, and when larger than 8 micrometers, since the mechanical strength is low, property as electrostrictive ceramics for actuators is bad. The mean particle diameter of the main phase is 2-5 micrometers desirably.

[8] Next, you may be such mixture although constituted as the 2nd phase particle by aluminum $2O_3$, MgO , ZrO_2 , and at least one sort of particles chosen from among AgO , Ag , and Pt . Furthermore, in the ceramics, the phase to which the main phase and the 2nd phase dissolved in addition to the main phase and the 2nd phase may exist. It is particularly important for the mean particle diameter of the 2nd phase more desirably that it is [0.5 micrometers or less / 0.1 micrometers or less] a particle with a nano size of 0.1 micrometers or less. When this has a particle size of the 2nd phase larger than 0.5 micrometers, it degrades a piezo-electric property and is because the effectiveness of improvement in endurance is still smaller. The mean particle diameter in this case points out the average of the diameter of the particle observed by SEM, TEM, etc. The content of the 2nd phase is less than [more than 0.1vol%5vol%]. When crystal stressing in which is made to produce the destruction in a grain lower than 0.1vol%, and it deals does not happen : this is larger than 5vol%, it is because degradation of piezo-electric physical properties is large. desirable -- 0.1-5vol% -- it is more preferably [0.1-0.5vol% of] the optimal. The 2nd phase consists of the crystal structures other than a perovskite structure, for example, corundum structure, Spinel structure, etc.

[9] The manufacture approach of the electrostrictive ceramics of this invention is produced by the following approaches, for example. First, for example, they are PbO , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , and Cr_2O_3 as a raw material. Specified quantity weighing capacity of each raw material powder is carried out, wet blending is carried out with a ball mill etc. for 10 to 24 hours, and mixed powder is produced. After drying mixed powder, temporary quenching is carried out at 800-1300 degrees C for 1 to 3 hours, and a ball mill etc. grinds. At this time, it is desirable on a degree of tempering for the mean particle diameter of the temporary-quenching powder after grinding to be small. next, the

ined piezo-electric powder -- the mean particle diameter of 0.5 micrometers or less -- at least -- aluminum $2O_3$, ZrO_2 , and one or more sorts of addition particles of AgO , Ag , and Pt -- specified quantity mixing -- carrying -- again -- a ball mill etc. -- wet blending -- it dries and mixed powder is obtained. In this case, it is desirable to use it mixed powder with a mean particle diameter of 1 micrometer or less. It is because a degree of sintering gets bad and the reinforcement to expect is not obtained, when a larger raw material than 1 micrometer is used. even if ds with powder as an approach of adding at this time -- or $PtCl_4$ and $AgNO_4$ etc. -- the approach of making it n using a solution may be used. Although the mean particle diameter of the particle to add should just be 0.5 micrometers or less, 0.1 micrometers or less are good from a viewpoint of a degree of sintering and a property more erably. Under the present circumstances, by request, an organic binder is added simultaneously and granulation der is produced using a spray dryer etc. Granulation powder produces the Plastic solid of a desired configuration g press forming which is a well-known technique, CIP shaping, injection molding, etc. Of course, tape forming may erformed without a spray dryer with a doctor blade method etc. Heat at 800 degrees C - 1300 degrees C, and hold e Plastic solids for 0.5 to 4 hours, they are made to sinter in atmospheric air or an oxygen ambient atmosphere, and a red compact is obtained. In this case, out of these conditions, the ceramics excellent in the piezo-electric property is btained. It is more desirable to carry out short-time sintering at low temperature as much as possible about ation temperature and the holding time, at this time, in order to raise a piezo-electric property. moreover, the case re the piezo-electric powder containing Pb is used -- $PbZrO_3$ etc. -- it is better to suppress decomposition of PbO by ngement of a compound with the higher vapor pressure of PbO .

.0] sample] Although an example is indicated below This invention is not limited to the example shown below., ie production raw material powder of example 1 sample -- PbO , ZrO_2 , and TiO_2 it becomes the presentation of Pb .52Ti0.48) O_3 -- as Weighing capacity is carried out and it is ZrO_2 . After carrying out wet blending and drying with ball mill using a ball, temporary quenching was carried out at 1000 degrees C for 3 hours, the ball mill ground the porary-quenching object concerned again for 24 hours, and the raw material powder for piezo-electricity with icle diameter with a mean particle diameter (it measures with a laser distribution diffraction method) of 1 rometer was obtained. Then, it added at the rate of addition which shows the additive shown in tables 1-3 at this ding object in tables 1-3, and the ball mill ground again for 12 hours. Granulation powder is preformed and they are ton/cm². Press forming is carried out to the disk which consists of a diameter of 23mm, and a dimension with a kness of 2.5mm by the pressure, and also they are 2 ton/cm². CIP shaping was performed by the pressure.

11] These Plastic solids are arranged in a high-purity-alumina crucible and on Pt sheet, and it is $PbZrO_3$ for PbO ient atmospheres. Optimum dose arrangement was carried out. Baking conditions were calcinated at the temperature wn in tables 1-3 in atmospheric air. The holding time fixed the programming rate with a part for 5-degree-C/for 2 rs.

12] 2) a test-method profit **** sample -- Archimedes -- bulk density measurement by law was performed and tive density was computed from the theoretical density ratio. Furthermore, the sample was ground and formed the c with a thickness of 1.0mm. The electrode was formed by the ability burning Ag paste on both the principal planes his disk, and after impressing 2 kv(s)/mm direct current voltage for 30 minutes and carrying out polarization cessing in a 120-degree C silicone oil, a piezo-electric property and endurance were evaluated. Endurance was formed by impressing the alternating voltage of 2 kV/min and 1kHz, maintaining a polarization finishing sample at degrees C in a silicone oil. Alternating-voltage impression was carried out for every sample, 1 minute, 10 minutes, 1 r, 10 hours, 50 hours, and 100 hours, and measurement on the strength by the biaxial bending test was performed in l order, and when the rate of change (after [an electrical-potential-difference impression trial] reinforcement / front e electrical-potential-difference impression trial] reinforcement) on the strength in comparison with before the trial s 20% or less, it judged with fracture.

13] The electric coupling coefficient K_p was measured as a piezo-electric property. K_p was calculated by the owing formula from the value of the resonance frequency F_r measured with the impedance analyzer, and iredonant frequency F_a .

$$= (2.53 \times (F_a - F_r) / F_r) \times 1 / \text{rate of 2 transgranular fracture}$$
 asked for the area which carries out SEM observation of the ctured surface of the strength test before electrical-potential-difference impression, and is carrying out transgranular ctured from the two-dimensional image with image-analysis equipment. Moreover, the crystal phase was identified in X diffraction and it checked whether crystal phases other than the tetragonal PEROPUSU kite structure shown by .0784 with a JCPDS card would be seen. In the mean particle diameter of a sintered compact, the main phase nputed the average by the intercepting method from the SEM photograph using 300 to 400 particle numbers. The 2nd ase particle computed the average of the minor axis of ten particles.

14] 3) a result -- these results are collectively shown in tables 1-3. In addition, * shows the outside of this invention
 le among a table. moreover, t of a crystal phase -- a tetragonal phase -- PZT and UK show unknown crystal phases
 r than a tetragonal phase PZT.

15]

table 1]

No.	添加剤 (vol %)	添加剤 粒径 (μm)	焼成 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	相対 密度 (%)	K _p (%)	電圧印 加前強 度 (MPa)	電圧印加 時間	電圧印 加後強 度 (MPa)	強度 変化率 (%)	粒内 破壊 率 (%)	主相の 粒径 (μm)	第2相 粒径 (μm)	結晶相
* 1	無し		1200	97.5	65	75	1分	8	11	0	4.5		t
* 2	無し		1150	97.0	59	92	1分	10	11	0	2.2		t
3	Al ₂ O ₃ 0.5	0.1	1200	98.0	60	110	1分	115	105	73	3.0	0.1	t + UK
							10分	100	91				
							100 時間	95	88				
4	Al ₂ O ₃ 1.0	0.1	1200	97.6	55	125	1分	120	96	>90	2.1	0.1	t+UK+Al ₂ O ₃
							100 時間	120	98				
5	AgO 0.5	0.3	1100	98.3	64	80	1分	75	88	10	7.2	0.3	t + Ag
							100 時間	62	78				
6	Pt 1.0	0.5	1100	98.0	65	85	1分	90	106	35	6.4	0.5	t + Pt
							100 時間	90	106				
7	Pt 5.0	0.5	1050	98.5	58	120	1分	120	90	80	2.5	0.5	t + Pt
							100 時間	110	92				

16]

table 2]

	添加剤 (vol %)	添加剤 粒径 (μm)	焼成 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	相対 密度 (%)	K _p (%)	電圧印 加前強 度 (MPa)	電圧印加 時間	電圧印 加後強 度 (MPa)	強度 変化率 (%)	粒内 破壊 率 (%)	主相の 粒径 (μm)	第2相 粒径 (μm)	結晶相
8	Pt 10.0	0.5	1050	99.0	35	150	1分	155	103	>90	1.9	0.5	t + Pt
							100 時間	145	97				
9	MgO 0.05	0.05	1200	97.4	64	83	1分	75	90	<5	5.5	0.05	t
							10分	11	13				
0	MgO 0.1	0.05	1200	97.1	60	125	1分	128	100	65	2.2	0.05	t + UK
							100 時間	115	92				
1	ZrO ₂ 1.0	0.1	1200	97.0	60	95	1分	95	100	35	4.0	0.1	t + ZrO ₂
							100 時間	90	95				
2	Nb ₂ O ₅ 1.0	0.3	1200	97.0	63	88	1分	88	100	<5	2.3	0.3	t
							10分	11	13				
3	MnO ₂ 1.0	0.3	1200	97.5	62	92	1分	95	103	<5	3.1	0.3	t
							10分	92	100				
							1時間	75	82				
							10時間	13	13				

17]

table 3]

	添加剤 (vol %)		添加剤 粒径 (μm)	焼成 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	相対 密度 (%)	K p (%)	電圧印 加前強 度 (MPa)	電圧印加 時間	電圧印 加後強 度 (MPa)	強度 変化率 (%)	粒内 破壊 率 (%)	主相の 粒径 (μm)	第2相 粒径 (μm)	結晶相
4	MgO	0.1	0.05	1250	99.3	63	55	1分	50	91	60	8.5	0.1	t + UK
								100 時間	40	73				
5	Pt	1.0	0.3	1200	98.0	39	70	1分	60	86	10	7.8	0.9	t + Pt
								100 時間	60	86				
6	Ag	1.0	0.5	1050	98.9	55	98	1分	95	97	35	7.0	0.5	t + Ag
								100 時間	92	94				
7	Pt	5.0	1.0	1100	97.5	33	55	1分	50	90	85	5.5	1.0	t + Pt
								100 時間	45	82				
8	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1250	96.1	18	45	1分	40	89	95	1.1	1.0	t + Al ₂ O ₃
								100 時間	40	89				
9	MgO	0.1	1.5	1250	97.5	22	75	1分	75	100	50	0.9	1.5	t + MgO
								100 時間	70	93				

18] According to the tables 1-3, in No.1-2 without the additive of aluminum 2O3, MgO, and ZrO2 grade, although electromechanical coupling coefficient was high, it fractured in only 1 minute after a durability test. on the other d -- aluminum 2O3, MgO, ZrO2, AgO, and Pt -- 0.1 - 5.0vol% -- the sintered compact added and produced had the perty in which the electromechanical coupling coefficient was excellent as an object for 50% or more of actuators, the survival rate on the strength was high after the durability test of 100 hours. These sintered compacts showed the ger rate of transgranular fracture than 5%, and the 2nd phase other than a tetragonal phase PZT was checked by the stal phase. Moreover, big degradation of a piezo-electric property was not seen after the durability test. Moreover, 2O5 and MnO2 In No.12-13 added, the reinforcement after a durability test fell greatly, and the rate of transgranular ture was smaller than 5%, and endurance was inadequate. Furthermore, in No.14 by which the mean particle meter of the main phase exceeded 8 micrometers, although the mechanical strength was low, K_p was low at No.15 h 0.5 micrometers or more of mean particle diameter of the 2nd phase, and No.17-19 and high endurance-ization was n, the property as an actuator application was not acquired, respectively. In addition, as for an example, No.1, 2, 8-9, 15, and No.17-19, the above-mentioned No.3-7, and 10-11 show the example of a comparison.

19]
fect of the Invention] this invention -- one -- being high -- piezo-electricity -- a property -- maintaining -- while -- ng high -- endurance -- having -- electrostrictive ceramics -- it can provide -- two -- electrostrictive ceramics -- a in boundary -- easy -- it can strengthen -- three -- fatigue -- a property -- large -- being improvable -- four -- electrical racteristics -- degradation -- being few -- the ceramics -- it can obtain -- five -- an electrostrictive actuator -- being able -- high -- endurance -- electrostrictive ceramics -- it can provide -- ** -- a rank -- an exception -- an operation -- ctiveness -- doing so -- having .

anslation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-211968
(P2000-211968A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 35/49		C 0 4 B 35/49	B 4 G 0 3 0
	35/495	35/00	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 D
	41/24	41/22	A

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-15009

(22) 出願日 平成11年1月22日 (1999.1.22)

(71) 出願人 595167889
ファインセラミックス技術研究組合
東京都港区虎ノ門3丁目7番10号

(74) 上記1名の代理人 100102004
弁理士 須藤 政彦

(71) 出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区麻が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100102004
弁理士 須藤 政彦 (外1名)

(72) 発明者 田島 健一
東京都港区虎ノ門3丁目7番10号 ファイ
ンセラミックス技術研究組合内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐久性圧電複合セラミックス及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 圧電アクチュエーターに適する高耐久性圧電セラミックス及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 平均粒径1~8 μ mの圧電性を示すペロブスカイト型結晶構造からなる酸化物セラミックスを主相とし、平均粒径0.5 μ m以下のAl₂O₃、MgO、ZrO₂、AgO、Ag、Ptのうちから選ばれる少なくとも1種の微粒子を0.1~5.0 vol %の割合で含有する高耐久性圧電複合セラミックスであって、2 kV/mmで1 kHzの高電圧正弦波の分極方向への繰り返し印加により、破断又は破壊に至るまでの時間が100時間以上であることを特徴とする高耐久性圧電複合セラミックス、前記破断又は破壊による破断面において、5%以上が粒内破壊面からなる高耐久性圧電複合セラミックス、及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径1～8 μ mの圧電性を示すペロブスカイト型結晶構造からなる酸化物セラミックスを主相とし、平均粒径0.5 μ m以下のAl₂O₃、MgO、ZrO₂、AgO、Ag、Ptのうちから選ばれる少なくとも1種の微粒子を0.1～5.0vol%の割合で含有する高耐久性圧電複合セラミックスであって、2kV/mmで1kHzの高電圧正弦波の分極方向への繰り返し印加により、破断又は破壊に至るまでの時間が100時間以上であることを特徴とする高耐久性圧電複合セラミックス。

【請求項2】 前記破断又は破壊による破断面において、5%以上が粒内破壊面からなることを特徴とする請求項1記載の高耐久性圧電複合セラミックス。

【請求項3】 平均粒径が0.5 μ m以下であり0.1～5.0vol%の少なくともAl₂O₃、MgO、ZrO₂、AgO、Ag、Ptの1種以上を含む粉末が添加された平均粒径1 μ m以下の鉛系ペロブスカイト構造型圧電セラミックス混合粉末を、造粒、成形し、酸化雰囲気中で800～1300℃の温度に昇温し、0.5～4時間保持し、焼結させることを特徴とする請求項1記載の高耐久性圧電複合セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた圧電特性と高い耐久性を有する圧電セラミックスに関するものであり、更に詳しくは、繰り返し疲労特性に特に優れている、圧電アクチュエーターに適する高耐久性圧電セラミックス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、圧電アクチュエーターに用いられる材料としては、PbZrO₃—PbTiO₃を主成分とした磁器組成物が利用されており、これにNb₂O₅やMnO₂等の金属酸化物、Pb(Nb_{2/3}Mg_{1/3})O₃やPb(Nb_{2/3}Co_{1/3})O₃等の複合ペロブスカイト酸化物を添加したり置換することにより圧電特性の向上が図られている。例えば、特公昭54-36756号公報には、Pb(Nb_{2/3}Sn_{1/3})O₃—PbZrO₃—PbTiO₃系の圧電磁器組成物が開示されている。これらの圧電セラミックスには、圧電特性、変位特性といった電気的な特性が求められることはもちろんのこと、特にアクチュエーター用途では使用環境が、繰り返しの電圧により歪みを発生させることから、電圧誘起による繰り返し疲労特性に特に優れた高耐久性圧電アクチュエーターが強く求められている。このような要求に対して、耐疲労特性を高める手法として、焼結体の粒径を小さくし、機械的強度を向上するという見地から、原料として微粉末を用いる手法や、ZrO₂繊維やSiC粒子等の添加物を加える方法、等が提案されている（例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 (199

5), p.p. 5276-5278)。

【0003】しかしながら、単に焼結体の粒径を小さくする手法では、誘電率や電気機械結合係数といった圧電セラミックスに要求される基本的な特性が劣化する問題があった。そして、上記手法では、何より、繰り返し疲労特性の改善が小さかった。また、ZrO₂繊維やSiC粒子等の複合化による強化方法では、機械的強度は向上するものの、焼結性が低下するために、焼結方法がホットプレスに限定されたり、従来の焼成では、高温で長時間の焼成が必要となり、PbOの分解等による圧電特性の劣化が問題となる。また、同時に電気機械結合係数が大幅に劣化する。更に、上述した粒子の複合化については、電界誘起による繰り返し変形に伴い、セラミックス中に微少なクラック等が生じ、圧電特性が低下するとともに、場合によっては、磁器が破壊する等機械的な信頼性が損なわれるという問題があった。そのため、これまで、誘電率、電気機械結合係数の圧電特性と耐久性の両立は非常に困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような状況の中で、本発明者等は、これらの結果を鑑み、疲労破壊が粒界を起点に発生することに着目し、鋭意検討を重ねた結果、電界誘起による繰り返し疲労特性を向上させるためには、圧電セラミックスの粒界を強化することが特に有効であり、圧電性を示すペロブスカイト型結晶構造からなる主相とは異なる特定の成分からなる第2相を適量存在させることにより、容易に粒界が強化され、特に疲労に対する耐久性が向上することを突き止め、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、高い圧電特性を維持しつつ、優れた高耐久性を有する圧電複合セラミックス及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 平均粒径1～8 μ mの圧電性を示すペロブスカイト型結晶構造からなる酸化物セラミックスを主相とし、平均粒径0.5 μ m以下のAl₂O₃、MgO、ZrO₂、AgO、Ag、Ptのうちから選ばれる少なくとも1種の微粒子を0.1～5.0vol%の割合で含有する高耐久性圧電複合セラミックスであって、2kV/mmで1kHzの高電圧正弦波の分極方向への繰り返し印加により、破断又は破壊に至るまでの時間が100時間以上であることを特徴とする高耐久性圧電複合セラミックス。

(2) 前記破断又は破壊による破断面において、5%以上が粒内破壊面からなることを特徴とする前記(1)の高耐久性圧電複合セラミックス。

(3) 平均粒径が0.5 μ m以下であり0.1～5.0vol%の少なくともAl₂O₃、MgO、ZrO₂、

AgO、Ag、Ptの1種以上を含む粉末が添加された平均粒径1 μ m以下の鉛系ペロブスカイト構造型圧電セラミックス混合粉末を、造粒、成形し、酸化雰囲気中で800～1300℃の温度に昇温し、0.5～4時間保持し、焼結させることを特徴とする前記(1)の高耐久性圧電複合セラミックスの製造方法。

【0006】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳細に説明する。本発明の圧電セラミックスは、平均粒径0.5 μ m以下のAl₂O₃、MgO、ZrO₂、AgO、Ag、Ptのうちから選ばれる少なくとも1種の微粒子からなる結晶0.1～5.0vol%とPbZrO₃-PbTiO₃(PZT)に代表される圧電粒子である平均粒径1～8 μ mのペロブスカイト型酸化物結晶からなる。このとき、破断面に粒内破壊が面積比率で5%以上見られることが重要であり、完全な粒界破壊、あるいは粒内破壊を示す面積比率が5%より小さい状態では、高耐久性が得られない。ここでの破断面は、JISR-1601等に示される曲げ試験、あるいは円板を用いた2軸曲げ試験の即時破壊された試料の破断面のことを指す。

【0007】本発明の圧電セラミックスを構成する圧電結晶としては、金属元素としてPb、Zr、Ti、Nb、Sb、及びCrを含有するペロブスカイト型結晶からなることが望ましい。これは、このように、金属元素としてPb、Zr、Ti、Nb、Sb、及びCrを含有する圧電セラミックスは、電気機械結合係数が高く、優れた圧電特性を有しているからである。これらのペロブスカイト型酸化物結晶としては、具体的には、例えば、Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃、Pb_{0.9}La_{0.1}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃、Pb_{0.94}Sr_{0.06}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.375}Ti_{0.375}Zr_{0.25}O₃が例示される。また、主相の平均粒径が1～8 μ mであることも重要である。主相の平均粒径が1 μ mより小さいと圧電特性が低く、また、8 μ mよりも大きいと機械的強度が低いため、アクチュエーター用圧電セラミックスとしての特性が悪い。主相の平均粒径は、望ましくは2～5 μ mである。

【0008】次に、第2相粒子としては、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、AgO、Ag及びPtのうちから選ばれる少なくとも1種の微粒子により構成されるが、これらの混合物であってもよい。更に、セラミックス中には主相及び第2相以外に、主相と第2相が固溶した相が存在してもよい。第2相の平均粒径は、0.5 μ m以下、望ましくは0.3 μ m以下、より望ましくは0.1 μ m以下のナノサイズの粒子であることが重要である。これは、第2相の粒径が0.5 μ mよりも大きいと圧電特性を劣化させ、更に、耐久性の向上の効果が小さいためである。この場合の平均粒径とは、SEM、TEM等で観察される粒子の直径の平均値を指す。第2相の含有

量は0.1vol%以上5vol%以下である。これは、0.1vol%より低いと粒内破壊を生じさせる粒界強化が起こらず、5vol%より大きいと圧電物性の劣化が大きいためである。望ましくは、0.1～1.0vol%、より好ましくは0.1～0.5vol%が最適である。第2相はペロブスカイト構造以外の結晶構造、例えば、コランダム構造、スピネル構造等からなる。

【0009】本発明の圧電セラミックスの製造方法は、例えば、以下のような方法で作製される。まず、例えば、原料としてPbO、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅、Sb₂O₅、Cr₂O₃の各原料粉末を所定量秤量し、ボールミル等で10～24時間湿式混合し、混合粉末を作製する。混合粉末を乾燥した後、800～1300℃で1～3時間仮焼し、ボールミル等で粉碎する。このとき、粉碎後の仮焼粉末の平均粒径が小さいことが焼結性の上で望ましい。次に、得られた圧電粉末に、平均粒径0.5 μ m以下の少なくともAl₂O₃、MgO、ZrO₂、AgO、Ag、及びPtの1種以上の添加粒子を所定量混合し、再度ボールミル等で湿式混合、乾燥し、混合粉末を得る。この場合、平均粒径1 μ m以下の混合粉末にすることが好ましい。それは1 μ mより大きい原料を用いた場合、焼結性が極めて悪くなり、期待する強度が得られないためである。このとき添加する方法として、粉末で添加しても、あるいはPtCl₄、AgNO₃等の溶液を用いて還元させる方法でも良い。添加する粒子の平均粒径は0.5 μ m以下であれば良いが、より好ましくは、0.1 μ m以下が焼結性、特性の観点から良い。この際、所望により、同時に有機バインダーを添加し、スプレードライヤー等を用いて造粒粉を作製する。造粒粉は、公知の技術であるプレス成形、CIP成形、射出成形等を用いて所望の形状の成形体を作製する。もちろん、スプレードライヤー無しに、ドクターブレード法等によりテープ成形を行っても良い。これらの成形体を大気中、あるいは酸素雰囲気中で、800℃～1300℃に加熱し、0.5～4時間保持し、焼結させて焼結体を得る。この場合、これらの条件外では圧電特性に優れたセラミックスは得られない。このとき、保持温度、保持時間については、圧電特性を高めるためにできるだけ低温で短時間焼結させた方が好ましい。また、Pbを含む圧電粉末を使用した場合は、PbZrO₃等、PbOの蒸気圧がより高い化合物の配置により、PbOの分解を抑えた方がよい。

【0010】

【実施例】以下に実施例を記載するが、本発明は以下に示す実施例に限定されない。

実施例

1) 試料の作製

原料粉末としてPbO、ZrO₂、TiO₂をPb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃の組成になるように秤量し、Zr

O₂ ボールを用いたボールミルで湿式混合し、乾燥した後、1000℃で3時間仮焼し、当該仮焼物を再びボールミルで24時間粉碎し、平均粒径（レーザー分散回折法にて測定）1 μmの粒子径をもつ圧電用原料粉末を得た。この後、この粉碎物に表1～3に示す添加物を表1～3に示す添加率で添加し、再びボールミルで12時間粉碎した。造粒粉を予備成形し0.5 t on/cm²の圧力で直径23 mm、厚さ2.5 mmの寸法からなる円板にプレス成形し、更に2 t on/cm²の圧力でCIP成形を行った。

【0011】これらの成形体を高純度アルミナをつば中、Ptシート上に配置し、PbO雰囲気用PbZrO₃を適量配置した。焼成条件は、大気中で表1～3に示す温度で焼成した。保持時間は2時間、昇温速度は5℃/分と一定にした。

【0012】2) 試験方法

得られた試料は、アルキメデス法によるかさ密度測定を行い、理論密度比から相対密度を算出した。更に、試料は研磨して厚み1.0 mmの円板を形成した。この円板の両主面にAgペーストを焼き付けることにより電極を形成し、120℃のシリコンオイル中で2 kV/mmの直流電圧を30分間印加して分極処理した後、圧電特性及び耐久性を評価した。耐久性は、分極済み試料をシリコンオイル中にて25℃に維持しながら、2 kV/min、1 kHzの交流電圧を印加することにより行った。

No.	添加剤 (vol %)	添加剤 粒径 (μm)	焼成 温度 (℃)	相対 密度 (%)	K p (%)	電圧印 加前強 度 (MPa)	電圧印加 時間	電圧印 加後強 度 (MPa)	強度 変化率 (%)	粒内 破壊 率 (%)	主相の 粒径 (μm)	第2相 粒径 (μm)	結晶相	
* 1	無し		1200	97.5	65	75	1分	8	11	0	4.5		t	
* 2	無し		1150	97.0	59	92	1分	10	11	0	2.2		t	
3	Al ₂ O ₃	0.5	0.1	1200	98.0	60	110	1分	115	105	73	3.0	0.1	t + UK
							10分	100	91					
							100 時間	95	86					
4	Al ₂ O ₃	1.0	0.1	1200	97.6	55	125	1分	120	96	>90	2.1	0.1	t+UK+Al ₂ O ₃
							100 時間	120	96					
5	AgO	0.5	0.3	1100	98.3	64	80	1分	75	88	10	7.2	0.3	t + Ag
							100 時間	62	78					
6	Pt	1.0	0.5	1100	98.0	65	85	1分	90	106	35	6.4	0.5	t + Pt
							100 時間	90	106					
7	Pt	5.0	0.5	1050	98.5	58	120	1分	120	90	80	2.5	0.5	t + Pt
							100 時間	110	92					

【0016】

各試料ごと、1分、10分、1時間、10時間、50時間、100時間交流電圧印加を実施し、試験前後において2軸曲げ試験による強度測定を行い、試験前に比した強度変化率（電圧印加試験後強度/電圧印加試験前強度）が20%以下の場合、破断と判定した。

【0013】圧電特性として、電気結合係数Kpを測定した。Kpは、インピーダンスアナライザーにて測定した共振周波数Fr、反共振周波数Faの値から次の計算式により求めた。

$$Kp = (2.53 \times (Fa - Fr) / Fr)^{1/2}$$

粒内破壊率は、電圧印加前強度試験の破面をSEM観察し、2次元の画像から粒内破壊している面積を画像解析装置にて求めた。また、結晶相をX線回折にて、同定し、JCPDSカードで33-0784で示される正方晶ペロブスカイト構造以外の結晶相が見られるかを確認した。焼結体の平均粒径はSEM写真から、主相は、粒子数300-400個を用いてその平均をインターセプト法にて算出した。第2相粒子は、10個の粒子の短径の平均値を算出した。

【0014】3) 結果

これらの結果を表1～3に併せて示す。尚、表中、*は本発明品外を示す。また、結晶相のtは、正方晶PZT、UKは、正方晶PZT以外の不明結晶相を示す。

【0015】

【表1】

【表2】

No.	添加剤 (vol %)		添加剤 粒径 (μm)	焼成 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	相対 密度 (%)	K p (%)	電圧印 加前強 度 (MPa)	電圧印加 時間	電圧印 加後強 度 (MPa)	強度 変化率 (%)	粒内 破壊率 (%)	主相の 粒径 (μm)	第2相 粒径 (μm)	結晶相
* 8	Pt	10.0	0.5	1050	99.0	35	150	1分	155	103	>90	1.9	0.5	t + Pt
								100 時間	145	97				
* 9	MgO	0.05	0.05	1200	97.4	64	83	1分	75	90	<5	5.5	0.05	t
								10分	11	13				
10	MgO	0.1	0.05	1200	97.1	60	125	1分	128	100	65	2.2	0.05	t + UK
								100 時間	115	92				
11	ZrO ₂	1.0	0.1	1200	97.0	60	95	1分	95	100	35	4.0	0.1	t + ZrO ₂
								100 時間	90	95				
* 12	Nb ₂ O ₅	1.0	0.3	1200	97.0	63	88	1分	88	100	<5	2.3	0.3	t
								10分	11	13				
* 13	MnO ₂	1.0	0.3	1200	97.5	62	92	1分	95	103	<5	3.1	0.3	t
								10分	92	100				
								1時間	75	82				
								10時間	13	13				

【0017】

20 【表3】

No.	添加剤 (vol %)		添加剤 粒径 (μm)	焼成 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	相対 密度 (%)	K _p (%)	電圧印 加前強 度 (MPa)	電圧印加 時間	電圧印 加後強 度 (MPa)	強度 変化率 (%)	粒内 破壊率 (%)	主相の 粒径 (μm)	第2相 粒径 (μm)	結晶相
*14	MgO	0.1	0.05	1250	99.3	63	55	1分	50	91	60	8.5	0.1	t + UK
								100 時間	40	73				
*15	Pt	1.0	0.3	1200	98.0	39	70	1分	60	86	10	7.8	0.9	t + Pt
								100 時間	60	86				
16	Ag	1.0	0.5	1050	98.9	55	98	1分	95	97	35	7.0	0.5	t + Ag
								100 時間	92	94				
*17	Pt	5.0	1.0	1100	97.5	33	55	1分	50	90	85	5.5	1.0	t + Pt
								100 時間	45	82				
*18	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1250	96.1	18	45	1分	40	89	95	1.1	1.0	t + Al ₂ O ₃
								100 時間	40	89				
*19	MgO	0.1	1.5	1250	97.5	22	75	1分	75	100	50	0.9	1.5	t + MgO
								100 時間	70	93				

【0018】表1～3によれば、Al₂O₃、MgO、ZrO₂等の添加物の無いNo. 1～2においては、電気機械結合係数は高いが、耐久試験後わずか1分で破断した。一方、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、AgO、Ptを0.1～5.0vol%添加し作製された焼結体は、電気機械結合係数が50%以上のアクチュエーター用として優れた特性を有し、100時間の耐久試験後においても強度残存率は高かった。これらの焼結体は5%より大きい粒内破壊率を示し、また、結晶相に正方晶PZT以外の第2相が確認された。また、耐久試験後においても圧電特性の大きな劣化は見られなかった。また、Nb₂O₅、MnO₂を添加したNo. 12～13においては、耐久試験後の強度が大きく低下し、また、粒内

破壊率が5%よりも小さく、耐久性が不十分であった。更に、主相の平均粒径が8 μm を越えたNo. 14では機械的強度が低く、第2相の平均粒径が0.5 μm 以上あったNo. 15及びNo. 17～19では、Kpが低く、高耐久性化は見られるものの、それぞれアクチュエーター用途としての特性が得られなかった。尚、上記No. 3～7、10～11は実施例、No. 1、2、8～9、12～15及びNo. 17～19は比較例を示す。

【0019】

【発明の効果】本発明により、1) 高い圧電特性を維持しつつ、高い耐久性を有する圧電セラミックスを提供することができる、2) 圧電セラミックスの粒界を容易に強化することができる、3) 疲労特性を大幅に改良する

ことができる、4) 電気的特性の劣化の少ないセラミックスを得ることができる、5) 圧電アクチュエーターに

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月6日(2000. 3. 6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径1～8 μ mの圧電性を示すペロブスカイト型結晶構造からなる酸化物セラミックスを主相とし、平均粒径0.1 μ m以下のAl₂O₃、MgO、ZrO₂、平均粒径0.5 μ m以下のPtのうちから選ばれる少なくとも1種の微粒子を0.1～5.0vol%の割合で含有する高耐久性圧電複合セラミックスであって、2kV/mmで1kHzの高電圧正弦波の分極方向への繰り返し印加により、破断又は破壊に至るまでの時間が100時間以上であることを特徴とする高耐久性圧電複合セラミックス。

【請求項2】 前記破断又は破壊による破断面において、5%以上が粒内破壊面からなることを特徴とする請求項1記載の高耐久性圧電複合セラミックス。

【請求項3】 請求項1記載の高耐久性圧電複合セラミックスを製造する方法であって、0.1～5.0vol%の平均粒径が0.1 μ m以下のAl₂O₃、MgO、ZrO₂、平均粒径が0.5 μ m以下のPtの1種以上を含む粉末が添加された平均粒径1 μ m以下の鉛系ペロブスカイト構造型圧電セラミックス混合粉末を、造粒、成形し、酸化雰囲気中で800～1300℃の温度に昇温し、0.5～4時間保持し、焼結させることを特徴とする高耐久性圧電複合セラミックスの製造方法。

【手続補正2】

フロントページの続き

(72)発明者 新原 皓一

東京都港区虎ノ門三丁目7番10号 ファインセラミックス技術研究組合内

(72)発明者 黄 海鎮

愛知県名古屋市区名城3丁目1番地 名城住宅3棟108号

適する高耐久性圧電セラミックスを提供することができる、等の格別の作用効果が奏される。

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 平均粒径1～8 μ mの圧電性を示すペロブスカイト型結晶構造からなる酸化物セラミックスを主相とし、平均粒径0.1 μ m以下のAl₂O₃、MgO、ZrO₂、平均粒径0.5 μ m以下のPtのうちから選ばれる少なくとも1種の微粒子を0.1～5.0vol%の割合で含有する高耐久性圧電複合セラミックスであって、2kV/mmで1kHzの高電圧正弦波の分極方向への繰り返し印加により、破断又は破壊に至るまでの時間が100時間以上であることを特徴とする高耐久性圧電複合セラミックス。

(2) 前記破断又は破壊による破断面において、5%以上が粒内破壊面からなることを特徴とする前記(1)の高耐久性圧電複合セラミックス。

(3) 前記(1)記載の高耐久性圧電複合セラミックスを製造する方法であって、0.1～5.0vol%の平均粒径が0.1 μ m以下のAl₂O₃、MgO、ZrO₂、平均粒径が0.5 μ m以下のPtの1種以上を含む粉末が添加された平均粒径1 μ m以下の鉛系ペロブスカイト構造型圧電セラミックス混合粉末を、造粒、成形し、酸化雰囲気中で800～1300℃の温度に昇温し、0.5～4時間保持し、焼結させることを特徴とする高耐久性圧電複合セラミックスの製造方法。

(72)発明者 山東 睦夫

愛知県名古屋市区緑区鳴子町5丁目41番地
Fターム(参考) 4G030 AA07 AA09 AA13 AA16 AA17

AA30 AA36 AA40 BA10 CA01

GA11 GA25 GA27

4G031 AA03 AA05 AA09 AA11 AA12

AA14 AA24 AA29 AA32 AA39

BA10 CA01 GA03 GA09 GA11